PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-064099

(43) Date of publication of application: 13.03.2001

(51)Int.CI:

C30B 29/52 C30B 25/06 H01L 21/203 H01L 31/04

(21)Application number: 11-239343

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRONICS

INDUSTRY CORP

(22)Date of filing:

26.08.1999

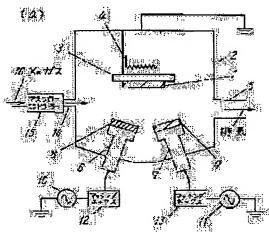
(72)Inventor: TAMURA AKIYOSHI

(54) THIN FILM FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film forming method for forming a high quality β -FeSi2 epitaxial layer on an Si-substrate.

SOLUTION: A β -FeSi2 layer 17 is formed by arranging an n-type Si-substrate 1 of the (100) plane on a substrate holder 3 provided in a vacuum chamber 2 of a magnetron sputtering device and then depositing Fe on the Si-substrate 1 by sputtering using gaseous Xe as the sputtering gas while heating the substrate so as to keep its temp. at 550 to 650° C. Gaseous Xe has large mass in comparison with gaseous Ar being generally used in sputtering. Therefore, when Fe is deposited by sputtering, the dissociation of the Si-Si bond at the surface of the Si-substrate proceeds efficiently, and the reaction of Si and deposited Fe is accelerated by exposing the surface of the Si-substrate to the plasma gas of Xe, thereby the high quality β -FeSi2 epitaxial layer can be formed.





LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-64099 (P2001-64099A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

| (51) Int.CL' | ٠ | 識別記号 | FI | | ŕ | 7]ド(参考) |
|--------------|--------|------|------|--------|---|-----------|
| C30B | 29/52 | | C30B | 29/52 | | 4G077 |
| | 25/06 | | | 25/06 | | 5 F O 5 1 |
| H01L | 21/203 | | H01L | 21/203 | S | 5 F 1 0 3 |
| | 31/04 | | | 31/04 | E | |

審査請求 未請求 請求項の数25 OL (全 12 頁)

(21)出顧番号

特願平11-239343

(22)出顧日

平成11年8月26日(1999.8.26)

FP03-0399 -00 WO-TD O4. 3. 9 SEARCH REPORT (71)出顧人 000005843

松下電子工業株式会社

大阪府高槻市幸町1番1号

(72)発明者 田村 彰良

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業

株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

Fターム(参考) 40077 AA03 BA09 BE05 DA11 DA16

EDO6 EEO8

5F051 AA07 AA16 CB15 CB18 CB19

CB29 GA04

5F103 AA01 AA08 BB22 DD28 DD30

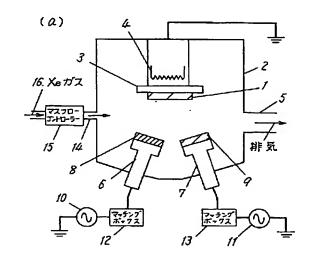
JJ01 JJ03 KK10 NNO1 PP04

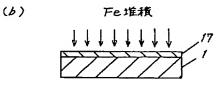
(54) 【発明の名称】 薄膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 Si基板上に高品質な β -FeSi₂エピタキシャル層を形成する成膜方法を提供する。

【解決手段】 (100)面のn型のSi基板1をマグネトロンスパッタ装置の真空チャンパー2内に配置された基板ホルダー3に設置し、基板温度550~650℃で加熱しながら、スパッタガスとしてXeガスを用いてFeをスパッタ法でSi基板1上に堆積し、β-FeSi₂層17を形成する。Xeは、通常スパッタ法で用いられるArガスに比して質量が大きく、スパッタ法によるFe堆積時に、Si基板がこれらのブラズマガスに暴露されることにより、Si基板表面のSi-Si結合の解離が効率的に進み、堆積されるFeとSiとの反応が促進され、高品質のβ-FeSi₂エピタキシャル層が形成される。





【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱したシリコン基板上に、クリプトン ガスまたはキセノンガスを使用したスパッタ法を用いて 鉄を堆積して、前記シリコン基板のシリコンとの反応に より前記シリコン基板上にベータ鉄シリサイド層を形成 することを特徴とする薄膜の形成方法。

1

【請求項2】 加熱したシリコン基板上に、クリプトン ガスまたはキセノンガスを使用したスパッタ法を用い て、鉄とシリコンとを同時に、または交互に堆積して、 前記シリコン基板上にベータ鉄シリサイド層を形成する 10 ととを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項3】 加熱したシリコン基板上に、鉄を負イオ ンの状態で堆積し、前記シリコン基板のシリコンとの反 応により、前記シリコン基板上にベータ鉄シリサイド層 を形成することを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項4】 加熱したシリコン基板上に、鉄を堆積し て前記シリコン基板のシリコンとの反応により、前記シ リコン基板上にベータ鉄シリサイド層を形成する工程に おいて、前記シリコン基板上に水素または希ガスのラジ カルイオンを、鉄の堆積と同時にあるいは交互に照射す 20 る工程を含むことを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項5】 加熱したシリコン基板上に、鉄とシリコ ンを同時に堆積して、前記シリコン基板上にベータ鉄シ リサイド層を形成する工程において、水素または希ガス のラジカルイオンを、鉄およびシリコンの堆積と同時に あるいは交互に照射することを特徴とする薄膜の形成方 法。

【請求項6】 希ガスが、ネオン、アルゴン、クリプト ン、キセノンのいずれかの成分を含むことを特徴とする 請求項4または5に記載の薄膜の形成方法。

【請求項7】 鉄を負イオンの状態で堆積することを特 徴とする請求項4または5記載の薄膜の形成方法。

【請求項8】 シリコン基板を400~700℃の範囲 で加熱することを特徴とする請求項1ないし5のいずれ かに記載の薄膜の形成方法。

【請求項9】 シリコン基板表面に鉄またはシリコンを イオン注入した後、前記シリコン基板を加熱しながら鉄 を堆積して、前記シリコン基板のシリコンとの反応によ り、ベータ鉄シリサイド層を形成することを特徴とする 薄膜の形成方法。

【請求項10】 シリコン基板表面に希ガスをイオン注 入した後、前記シリコン基板を加熱しながら鉄を堆積し て前記シリコン基板のシリコンとの反応により、ベータ 鉄シリサイド層を形成することを特徴とする薄膜の形成 方法。

【請求項11】 希ガスが、ネオン、アルゴン、クリプ トン、キセノンのいずれかの成分を含むことを特徴とす る請求項10記載の薄膜の形成方法。

【請求項12】 シリコン基板表面に n型または p型と

ン基板を加熱しながら鉄を堆積して前記シリコン基板の シリコンとの反応により、n型またはp型のベータ鉄シ リサイド層を形成することを特徴とする薄膜の形成方

【請求項13】 n型となるドーピング不純物として、 コバルト、ニッケル、白金、パラジウムのいずれかを、 p型となるドーピング不純物としてマンガン、クロム、 モリブデンのいずれかをイオン注入することを特徴とす る請求項12記載の薄膜の形成方法。

【請求項14】 イオン注入のドーズ量が、5×1012 cm-'から1×10''cm-'の範囲であることを特徴と する請求項9、10または12のいずれかに記載の薄膜 の形成方法。

イオン注入の深さ方向の範囲がシリコ 【請求項15】 ン基板表面から堆積する鉄の膜厚の3.2倍以内の範囲 であることを特徴とする請求項9、10または12に記 載の薄膜の形成方法。

【請求項16】 鉄を負イオンの状態で堆積することを 特徴とする請求項9、10または12に記載の薄膜の形 成方法。

【請求項17】 クリプトンガスまたはキセノンガスを 使用したスパッタ法を用いて鉄を堆積することを特徴と する請求項9、10または12に記載の薄膜の形成方

【請求項18】 第1のシリコン基板の表面に鉄を堆積 して鉄堆積層を形成した後、前記第1のシリコン基板の 表面側に第2のシリコン基板を重ね合わせて熱処理し、 ベータ鉄シリサイド層を前記第1のシリコン基板と前記 第2のシリコン基板の間に埋め込み形成することを特徴 30 とする薄膜の形成方法。

【請求項19】 第1のシリコン基板と第2のシリコン 基板の少なくとも一方のシリコン基板を親水処理して重 ね合わせることを特徴とする請求項18記載の薄膜の形 成方法。

【請求項20】 重ね合わせた第1のシリコン基板と第 2のシリコン基板を、水素ガス、窒素ガスまたはアルゴ ンガスを含む雰囲気中で熱処理することを特徴とする請 求項18記載の薄膜の形成方法。

【請求項21】 第1のシリコン基板と第2のシリコン 基板の少なくともいずれか一方の基板表面に、鉄を堆積 する前に、予め鉄またはシリコンをイオン注入すること を特徴とする請求項18に記載の薄膜の形成方法。

【請求項22】 第1のシリコン基板と第2のシリコン 基板の少なくともいずれか一方の基板表面に、鉄を堆積 する前に、予めネオン、アルゴン、クリプトンまたはキ セノンの希ガスをイオン注入することを特徴とする請求 項18に記載の薄膜の形成方法。

【請求項23】 第1のシリコン基板と第2のシリコン 基板の少なくともいずれか一方の基板表面に、鉄を堆積。 なるドーピング不純物をイオン注入した後、前記シリコ 50 する前に、予めn型またはp型となるドーピング不純物

をイオン注入することを特徴とする請求項18に記載の 薄膜の形成方法。

【請求項24】 n型となるドーピング不純物として、 コバルト、ニッケル、白金、パラジウムのいずれかを、 p型となるドーピング不純物としてマンガン、クロム、 モリブデンのいずれかをイオン注入することを特徴とす る請求項23記載の薄膜の形成方法。

【請求項25】 イオン注入のドーズ量が、5×1012 cm-'から1×10''cm-'の範囲であることを特徴と する請求項21ないし24のいずれかに記載の薄膜の形 10 成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン(以下、 Siと記す) 基板上にベータ鉄シリサイド(以下、β-FeSi,と記す)を形成する薄膜の形成方法に関する ものである。

[0002]

【従来の技術】Siと金属との化合物であるシリサイド には非常に多くの種類があり、これまで主として電極材 20 料として研究が行われてきた。最近、半導体の性質を持 つシリサイドとしてβ-FeSizが注目されている。 $\beta - F e S i$ は直接遷移型のパンドギャップ(~ 0 . 85eV)を持ち、Si基板上にエピタキシャル成長可 能で、太陽電池または古くは熱電素子の材料としても研 究され、近年はSiの発光デバイス実現の有力な材料と して期待されている。

【0003】β-FeSi,層のSi基板上への形成方 法としては、今までいろいろ報告されている。代表的な 成膜方法として以下の3つがある。

【0004】1つ目は、室温の状態でSi基板上に鉄 (以下、Feと記す)を堆積後、アニールすることによ りFeとSiの固相反応により形成する方法(Soli* *d Phase Epitaxy法; SPE法)であ る。 Cれは、例えばJ. Derrien et a 1., Appl. Surf. Sci., 73 (199 3)90に記載されている。

【0005】2つ目は、加熱したSi基板上にFeを堆 積しながら、FeとSiの固相反応により形成する方法 (Reactive Deposition Epit axy法: RDE法) である。これは、例えばA. H. Reader et al., Appl. Surf. S ci., 73 (1993) 131 に記載されている。 【0006】3つ目は、MBEチャンバー中で、加熱し たSi基板上に、FeとSiを同時に堆積しながら形成 する方法 (Molecular Beam Epita xy法: MBE法である。 これは、例えばJ. E. Ma han et al., Appl. Phys. Let t.,56(1900)2126に記載されている。 【0007】SPE法、RDE法でFeを堆積するに は、通常、電子ビーム(EB)蒸着や、A Γ ガスを用い たスパッタ法が用いられている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】Si基板にFeを堆積 するSPE法、RDE法においては、β-FeSi,の エピタキシャル層を形成するには、Fe原子1つに対し てSi原子2つの割合で反応が生じることが必要であ り、堆積したFe層の約3.2倍の厚さのβ-FeSi ,層が形成される。

【0009】β-FeSi,は斜方晶の結晶構造を有 し、Si基板に対して表1に示すように、結晶面と結晶 軸との関係でβ-FeSi,のエピタキシャル層が得ら 30 れる。

[0010] 【表1】

| 基板 | 結晶面 | 結晶軸 |
|----------|-----------------------|--------------------------------------|
| Si (100) | β-FeSi2(100)//Si(100) | β-FeSi2[010]、又はβ-FeSi2[001]//Si[110] |
| Si (111) | β-FeSi2(101)//Si(111) | β-FeSi2[010] //Si[011] |
| Si (111) | β-FeSi2(110)//Si(111) | β-FeSi2[001] //Si[011] |

【0011】しかし、SPE法ではこの反応を促進させ るため、RDE法に比して高温の熱処理が必要であり、 上記の結晶関係が初期反応で一意的に決定されず、また 最初に堆積するFe層の膜厚が厚いと未反応のFeが残 ったりして多結晶になりやすい。

【0012】一方、RDE法では最初から加熱したSi 基板にFeを堆積するため、SPE法に比して上記の結 晶関係が生じやすいが、Feの堆積速度(デポレート) が特に速くなると、反応するSi原子がFe:Si= 1:2の関係より欠乏してβ-FeSi,層の形成が困 難になったりして、成膜条件が限定される。

るβ-FeSi₂のエピタキシャル層の厚さが50nm を越えて厚くなると、Si原子の拡散が遅くなりFe原 子との反応が抑制され、多結晶になりやすい。

【0014】次に、MBE法では、SPE法と同様に、 最初の結晶核形成が一意的に決定されにくい。そとで、 最初はRDE法と同様にFeのみを1nm程度と極薄に 蒸着堆積して薄いβ-FeSi,のエピタキシャル層を 形成し、それをテンプレートとして、FeとSiをモル 比1:2の割合で同時蒸着するテンプレート法が良く用 いられる。しかし、この方法では工程が複雑になりすぎ る欠点がある。

【0013】また、SPE法、RDE法共に、形成され 50 【0015】また、Si基板上に形成したβ-FeSi

2のエピタキシャル層の上に更にSiエピタキシャル層 を形成してダブルヘテロ構造を得ることは、β-FeS i,が斜方晶の結晶構造を有していることや、Siの低 温形成が必要であるため、たいへん難しい。

【0016】また、β-FeSi₂層への不純物による n型あるいはp型にするドーピング技術も、一般に不純 物原子とFe原子との電子ピーム蒸着やスパッタ法によ る同時蒸着が用いられているが、制御性に難がある。

【0017】本発明は、とのような課題を解決するため になされたもので、Si基板上に高品質なβ-FeSi 10 ,のエピタキシャル層、β-FeSi,のエピタキシャル 層への高精度なドーピング技術及びSi/β-FeSi 、/Siのダブルヘテロ構造エピタキシャル層の形成を 可能にする成膜方法を提供するものである。

[0018]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため に、本発明の請求項1及び2記載の薄膜の形成方法は、 加熱したSi基板上に、クリプトン(以下、Krと記 す) ガスまたはキセノン (以下、Xeと記す) ガスを使 i を同時に、またはFeとSiを交互に堆積させて、S i 基板上にβ-FeSi,層を形成するものである。

【0019】とれにより、KェガスやXeガスは、通常 スパッタ法で用いられるアルゴン(以下、Arと記す) ガスに比して質量が大きく、スパッタ法によるFe堆積 時に、Si基板がこれらのプラズマガスに暴露されるの で、Si基板表面のSi-Si結合の解離が効率的に進 み、堆積されるFeとSi基板のSiとの反応が促進さ れ、高品質なβ-FeSi,のエピタキシャル層が形成

【0020】また、本発明の請求項3記載の薄膜の形成 方法は、加熱したSi基板上に、Feを負イオンの状態 で堆積させてSi基板のSiとの反応により、Si基板 上 $\kappa \beta - F e S i_{\lambda}$ 層を形成するものである。

【0021】これにより、負イオンは、付随エネルギー が電子親和力で通常の正イオンの電離エネルギーより小 さく、その運動エネルギーを効率的にFeとSiの結合 反応に運ぶため、その反応が促進され、高品質なβ-F eSizのエピタキシャル成長が形成できる。

【0022】また、本発明の請求項4、5および6記載 40 の薄膜の形成方法は、加熱したSi基板上に、Feを堆 積し、またはFeとSiを同時に堆積し、Si基板上に β-FeSi,層を形成する工程において、Si基板上 に水素 (以下、Hと記す) または希ガス (具体的にはネ オン (以下、Neと記す)、Ar、Kr、Xe等} のラ ジカルイオンを、Feの堆積と同時、またはFeとSi の堆積と同時にあるいは交互に照射する工程を含むもの である。

【0023】 これにより、Si基板がHまたはNe、A r、K r 、X e 等の希ガスのラジカルイオンに暴露され 50 c m-2の範囲であるものである。

ることにより、Si基板表面のSi-Si結合の解離が 効率良く進み、そのイオンエネルギーを与えることによ り、堆積されるFeとSiとの結合反応が促進され、高 品質なβ-FeSi,のエピタキシャル層が形成でき

【0024】また、請求項7記載の本発明は、請求項4 または5に記載の形成方法において、鉄を負イオンの状 態で堆積するものである。

【0025】とれにより、負イオンは、付随エネルギー が電子親和力で通常の正イオンの電離エネルギーより小 さく、その運動エネルギーを効率良くFeとSiの結合 反応に運ぶため、その反応が促進される。

【0026】また、請求項8記載の本発明は、請求項1 ないし5のいずれかに記載の形成方法において、シリコ ン基板を400~700℃の範囲で加熱するものであ る。

【0027】 これにより、結晶化が最適に進行する。

[0028]また、本発明の請求項9、10および11 記載の薄膜の形成方法は、Si基板表面にFe、Siま 用したスパッタ法を用いてFeを堆積、またはFeとS 20 たは希ガス(具体的には、Ne、Ar、Kr、Xe等) をイオン注入した後、Si基板を加熱しながらFeを堆 積してSi基板のSiとの反応によりβ-FeSi,層 を形成するものである。

> 【0029】 これにより、Si基板に予めFe、Si、 またはNe、Ar、Kr、Xe等の希ガスをイオン注入 することにより、これらの注入原子はSi基板のSi原 子と衝突してそのエネルギーを失い、格子間の位置で止 まる。したがって、Si基板表面のSi-Si結合が解 離し、その後堆積されるFeとSi基板のSiとの反応 30 が促進され、髙品質なβ-FeSi₂のエピキャシタル 層が形成できる。

[0030]また、請求項12及び13記載の薄膜の形 成方法は、Si基板表面にn型となるドーピング不純物 (具体的にはコバルト、ニッケル、白金、パラジウム) またはp型となるドーピング不純物(具体的には、マン ガン、クロム、モリブデン)をイオン注入後、Si基板 を加熱しながらFeを堆積して、Si基板のSiとの反 応によりn型またはp型のβ-FeSi、層を形成する ものである。

【0031】これにより、前記請求項9~11記載の発 明と同様に、注入された不純物は、Si基板の表面のS i-Si結合を解離させ、その後Si基板に堆積される FeとSi基板のSiとの反応が促進されるとともに、 形成されるβ-FeSi,層に不純物が取りとまれてF eと置換し、制御性良くn型またはp型にドーピングす ることができる。

【0032】また、請求項14に記載の発明は、上記請 求項9、10または12に記載の形成方法において、イ オン注入のドーズ量が5×101cm-'から1×1011

【0033】これにより、イオン注入によるダメージを 減らすことができる。

【0034】また、請求項15に記載の発明は、請求項 9、10または12に記載の形成方法において、イオン 注入の深さ方向の範囲がSi基板表面から堆積するFe の膜厚の約3.2倍以内の範囲にするものである。

【0035】これにより、イオン注入される深さ方向の 範囲が $\beta - F e S i$ のエピタキシャル層が形成される 領域であるので、さらに髙品質な β -FeSi₂のエピ タキシャル層が形成できる。

【0036】また、請求項16に記載の発明は、請求項 9、10または12に記載の形成方法において、鉄を負 イオンの状態で堆積させるものである。

【0037】これにより、負イオンは付随エネルギーが 電子親和力で通常の正イオンの電離エネルギーより小さ く、その運動エネルギーを効率良くFeとSiの結合反 応に運ぶためその反応が促進される。

【0038】また、請求項17に記載の発明は、請求項 9、10または12に記載の形成方法において、Krガ 堆積させたものである。

【0039】 Cれにより、Si基板表面のSi-Si結 合の解離が効率良く進み、堆積されるFeとSi基板の Siの反応が促進される。

【0040】また、本発明の請求項18記載の薄膜の形 成方法は、第1のSi基板の表面にFeを堆積した後、 第1のSi基板の表面側に第2のSi基板を重ね合わせ て熱処理し、 $\beta - F e S i_z$ 層を両S i 基板の間に埋め 込み形成するものである。

【0041】 これにより、Feを堆積した第1のSi基 30 板を第2のSi基板と重ねて熱処理することで、Feは 両側のSi基板と固相反応を生じ、β-FeSizのエ ピタキシャル層が両側のSi層に埋め込まれる形で、2 つのSi基板がポンディングされ、Si/β-FeSi z/Siのダブルヘテロ構造を容易に形成することがで きる。

【0042】また、請求項19に記載の発明は、請求項 18に記載の形成方法において、第1のシリコン基板と 第2のシリコン基板の少なくとも一方のシリコン基板を 親水処理して重ね合わせるものである。

【0043】 これにより、第1と第2のSi基板の密着 性がよくなる。

【0044】また、請求項20に記載の発明は、請求項 18に記載の形成方法において、重ね合わせた第1のシ リコン基板と第2のシリコン基板を、水素ガス、窒素ガ スまたはアルゴンガスを含む雰囲気中で熱処理するもの

【0045】これにより、Feが雰囲気ガスに反応する ことなく両方のS i 基板に拡散して固相反応が促進され

【0046】また、請求項21および22に記載の発明 は、請求項18に記載の形成方法において、第1のシリ コン基板と第2のシリコン基板の少なくともいずれか一 方の基板表面に、鉄を堆積する前に、予めFeまたはS i あるいはNe、Ar、KrまたはXeの希ガスをイオ ン注入するものである。

【0047】とれにより、Si基板がこれらのイオンに 暴露されることにより、Si基板表面のSi-Si結合 の解離が効率良く進み、そのイオンエネルギーを与える 10 Cとにより、堆積されるFeとSi基板のSiとの結合 反応が促進される。

【0048】また、請求項23および24に記載の発明 は、請求項18に記載の形成方法において、少なくとも 第1のシリコン基板表面に、鉄を堆積する前に、予めn 型となるドーピング不純物(具体的には、コバルト、ニ ッケル、白金、パラジウム)またはp型となるドーピン グ不純物 (具体的には、マンガン、クロム、モリブデ ン)をイオン注入するものである。

【0049】これにより、注入された不純物はSi基板 スまたはXeガスを使用したスパッタ法を用いてFeを 20 に堆積されるFeとSi基板のSiとの反応により形成 されるβ-FeSi,層に取りこまれてFeと置換し、 制御性良くn型またはp型にドーピングすることができ

> 【0050】また、請求項25に記載の発明は、請求項 21ないし24のいずれかに記載の形成方法において、 イオン注入のドーズ量が5×1012cm-2から1×10 "c m-"の範囲であるものである。

> 【0051】とれにより、イオン注入されるダメージを 減らすことができる。

[0052]

40

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい て、図面を参照して説明する。

【0053】(実施の形態1)図1は、本発明の第1の 実施形態における薄膜の形成方法を示す装置の概略図と 基板の断面図である。

【0054】図1 (a) に示すように、まず、(10 0) 面のn型のSi基板1を、アンモニア過酸化水素水 と塩酸過酸化水素水とを交互に使用する洗浄(以下、R CA (Radio Corporation of A merica) 洗浄と記す) 後、希フッ酸で水素終端処 理を施し、マグネトロンスパッタ装置の真空チャンパー 2内に配置された基板ホルダー3に設置する。

【0055】なお、真空チャンパー2には、Si基板1 を加熱するためのヒーター4と、真空排気するためのポ ンプにつながっている排気口5と、カソード6、7が設 けられ、カソード6の上にはFeターゲット8、カソー ド7の上にはSiターゲット9がそれぞれ設けられてい る。また、カソード6、7には電力を供給するためにそ れぞれ13.56MHzのRF電源10、11が、マッ 50 チングボックス12、13を介して設けられている。さ

らに、真空チャンバー2にはスパッタガスを供給するた めのガス供給口14が設けられ、マスフローコントロー ラー15で流量制御されたXeガス16がガス供給□か ら真空チャンバー2内に送り込まれる。

【0056】次に上記装置を用いて、ヒーター4により 基板温度を550~650℃、マスフローコントローラ ー15と排気によりスパッタ圧力を5mmTorr、F eターゲットに印加するRF電源10のRFパワーを2 00♥、マスフローコントローラー15を用いてXe流 量を25SCCMに設定し、図1(b)に示すように、 n型のSi基板1上にFeを約3nm/分のデポレート で30nmのn膜厚に堆積させると、基板加熱により、 Si基板1のSiとFeとが反応し、Si基板1上に、 β-FeSi,層17を約100nmの厚さに形成する ことができる。

【0057】図2は、こうして本発明のXeガスを用い た方法によって形成されたβ-FeSi₂層17と、従 来のArガスを用いた方法によって形成されたβ-Fe Si、層のX線回折の結果を示したものである。

はXeガスの場合とほぼ同じになるように調節した。

【0059】図2に示すように、Xeガスを用いた本発 明の形成方法によるサンプルはβ-FeSizの(40 0) (600) (800) 面の単結晶相のピークが 見られ、髙品質なエピタキシャル膜が形成されていると とがわかるが、Arガスを用いた従来の形成方法による サンプルは(202)や(422)面のピークが見ら れ、単結晶性が劣化していることがわかる。

【0060】また、従来のArガスを用いた方法では、 β-FeSi,層の厚さが50~100nmを越えると 多結晶になるが、本発明のXeガスを用いた方法では、 β-FeSi,層の厚さが200nmを越えても単結晶 性が維持された。

【0061】(実施の形態2)第1の実施形態では、F eのみをスパッタ法で堆積したが、図3に示すように、 本発明の第2の実施形態の薄膜の形成方法では、Fe& Siの両方をスパッタ法により(100)面のn型のS i 基板1に同時に堆積してβ-FeSi, 層17を形成 するものである。第2の実施の形態の薄膜の形成方法に 用いる装置、及びSi基板の配置は、図1(a)に示し 40 たものと同一なので図1(a)を参照して説明する。

【0062】図1の装置を用いて、基板温度を550~ 650℃、スパッタ圧力を5mmTorr、Feターゲ ット8のRFパワーを200W、Siターゲット9のR Fパワーを150W、Xe流量を25SCCMに設定 し、図3に示すようにSi基板1上に、Fe及びSiを それぞれ約3mm/分と約10mm/分のデポレートで 堆積させ、Si基板1上にβ-FeSi,層17を約1 00 n m の厚さに形成する。この場合も、図2に示した ものと同様な高品質なエピタキシャル層を示すX線回折 50 を約300W印加して、Feの負イオンを生成し、図4

が得られた。

【0063】第1と第2の実施の形態で示したように高 品質なエピキャシタル層が形成される理由は、Xeガス が、Arに比して大きな質量を有しており、Si原子と の衝突に際し、Si原子へのエネルギーの寄与率がAr に比して小さく、また原子半径が大きいことからより多 くのSi原子と衝突する確率が大きく、成長表面層の多 数のSi原子に低ダメージでエネルギーを与えるのでS i 基板表面のSi-Si結合の解離が効率良く進み、堆 10 積されるFeとSi基板のSiとの反応が促進されるか らである。また、程度は少ないが、同様の状況がFe原 子との衝突についても成り立つからである。

【0064】上記では、FeとSiの同時堆積について 説明したが、FeとSiを交互に堆積しても同様の効果 が得られる。

【0065】また、第1及び第2の実施形態の説明で は、Xeガスについて説明したが、Kェガスについても 同様の効果がある。また、(100)面のn型のSi基 板について述べたが、(100)面のp型のSi基板 【 $0\,0\,5\,8$ 】なお、 $A\,r\,$ ガスの場合、 $F\,e\,$ のデポレート 20 や、($1\,1\,1$)面の $n\,$ 型または $p\,$ 型の $S\,i\,$ 基板について も同様の効果がある。また、RFマグネトロンスパッタ 法について説明したが、DCスパッタ、2極スパッタ等 の他のスパッタ法についても同様の結果が得られる。

【0066】(実施の形態3)図4は、本発明の第3の 実施形態による薄膜の形成方法を示す装置の概略図と基 板の断面図である。

【0067】図4(a) に示すように、まず、(10 0) 面のn型のSi基板1を、RCA洗浄後、希フッ酸 で水素終端処理を施し、イオンビーム蒸着装置の真空チ ャンバー18内に配置された基板ホルダー19に設置す る。なお、真空チャンパー18にはSi基板1を加熱す るためのヒーター20と、真空排気するためのポンプに つながっている排気口21と、Feの負イオンを発生す るためのRFプラズマスパッタ型負重イオン源22が設 けられている。また、RFプラズマスパッタ型負重イオ ン源22にはRF電源23とマッチングボックス24が 接続されている。

【0068】図5は、RFプラズマスパッタ型負重イオ ン源22の構造図を示したものである。このRFプラズ マスパッタ型負重イオン源22は、中性のセシウム(以 下、Csと記す)蒸気25を供給することにより表面に Csが付着したFeターゲット26をXeガス27のプ ラズマ放電でたたくことにより、Feの負イオンを形成 させるものである。また、イオンのエネルギーは引出電 極28で調節するととができる。なお、29は髙周波コ イル、30は磁石である。

【0069】次に上記装置を用いて、RFプラズマスパ ッタ型負重イオン源22に10-1Torr台の低圧力の Xeガス27を供給し、13.56MHzのRFパワー (b) に示すようにFeの負イオンを約3nm/分のデポレートで、550~650℃に加熱したSi基板1に 照射させ、Si基板1上にβ-FeSi,層17を約100nmの厚さに形成する。この場合も、図2に示したものと同様な高品質なエピタキシャル層を示すX線回折が得られた。

[0070] これは、負イオンが、付随エネルギーが電子親和力(通常は~1eV程度)で、通常の正イオンの電離エネルギー(通常は~10eV)より小さく、その運動エネルギーを効率良くFeとSiの結合反応に運ぶ 10ため、その反応が促進され、高品質なβ-FeSi。のエピタキシャル成長が可能となるからである。この場合、Feの負イオンのエネルギーとしては、数eV程度(2~8eV)が望ましい。Feの負イオンのエネルギーが10eVを越えてあまり高くなるとダメージが発生し、膜質が劣化する。

[0071] (実施の形態4)図6は、本発明の第4の 実施形態による薄膜の形成方法を示す装置の概略図と基 板の断面図である。

[0072] 図6(a) に示すように、(100) 面の 20 n型のSi基板1を、RCA洗浄後、希フッ酸での水素 終端処理を施し、高真空電子ビーム蒸着装置の真空チャンバー31内に配置された基板ホルダー32に設置する

「0073」なお、真空チャンバー31にはSi基板1 ラジカルを加熱するためのヒーター33と、真空排気するための 説明した ポンプにつながっている排気口34と、Feの電子ビー ス蒸着のためのFeのEガン35と、Siの電子ビーム 蒸着のためのSiのEガン36およびガスソース用のR Fラジカルイオン源37が設けられている。なお、38 30 られる。はRF電源、39はマッチングボックス、40はマスフ ローコントローラー、41はHzガスである。 の形態3

【0074】次に、上記装置を用いて、基板温度を550~650℃に設定し、RFラジカルイオン源37にH $_1$ ガス41を2SCCM供給し、RF電源38より150WのRFパワーを印加して、図6(b)に示すようにHのラジカルイオン42をSi基板1に照射しながら、電子ビームによりFeを約 $_1$ nm/ $_2$ のデポレートで30nmの膜厚に堆積させ、Si基板1上に $_3$ -FeSi $_4$ 周17を約 $_1$ 00nmの厚さに形成する。この場合も、図2に示したものと同様な高品質なエピタキシャル層を示すX線回折が得られた。

【0075】 これは、Hラジカルイオン42がSi基板 1 に照射されると、Si原子と反応してSiH,を形成 するため、Si基板1の表面のSi-Si結合の解離が 効率良く進み、又そのイオンエネルギーを与えることに より、堆積されるFeとSiとの結合反応が促進される からである。これによって、高品質なβ-FeSi,の エピタキシャル層が形成できる。なお、上記の説明では Hのラジカルイオンの照射とFeの堆積とを同時に行っ 50

ていたが交互に行ってもよい。

【0076】(実施の形態5)本発明の第4の実施形態では、Feのみを電子ビーム蒸着で堆積したが、本発明の第5の実施形態では、FeとSiを同時に堆積してβーFeSi。層を形成する場合について説明する。装置、及びSi基板の配置は図6(a)に示したものと同一なので図6(a)を参照して説明する。

【0077】図6(a)に示した装置を用いて、(100)面のn型のSi基板1の基板温度を550~650℃に設定し、RFラジカルイオン源37にH₂ガス41を2SCCM供給し、RF電源38により150WのRFパワーを印加して、図7に示すようにHのラジカルイオン42をSi基板1に照射しながら、電子ピームによりFe及びSiをそれぞれ約1nm/分と約3.3nm/分のデポレートで同時に堆積させ、Si基板1上にβーFeSi₂層17を約100nmの厚さに形成する。この場合も、図2に示したものと同様な高品質なエピタキシャル層を示すX線回折が得られた。

【0078】上記の説明では、FeとSiの同時堆積について説明したが、FeとSiを交互に堆積しても同様の効果が得られる。また、Hのラジカルイオンの照射とFeとSiの堆積とも同時に行っていたが、交互に行ってもよい。

【0079】第4及び第5の実施形態の説明では、RFラジカルイオン源37にH,ガスを用いた場合について説明したが、Xe、Kr等の希ガスを用いた場合にも、Si基板表面のSi-Si結合の解離が効率良く進み、又そのイオンエネルギーを与えることにより、堆積されるFeとSiとの結合反応が促進され、同様の効果が得られる。

[0080] また、Feは電子ビーム蒸着したが、実施の形態3に示したように負イオンの状態で堆積すると、更に高品質の β – Fe Si_2 層が得られる。

【0081】また、(100)面のn型のSi基板について述べたが、(100)面のp型のSi基板や、(1 11)面のn型またはp型のSi基板についても同様である。

【0082】また、実施の形態1から実施の形態5では、基板温度として550~650℃を用いたが、400~750℃の範囲であれば高品質なβ-FeSi₂層の成膜ができる。

【0083】(実施の形態6)図8は、本発明の第6の 実施形態による薄膜の形成方法を示す基板の工程断面図 である。

[0084]まず、図8(a)に示すように、(100)面のn型のSi基板1を、RCA洗浄後、イオン注入機を用いて、Si基板1の表面にFe³⁴イオンを加速電圧が100keV、Fーズ量が3×10¹⁴cm⁻¹の条件で注入してFe注入層43を形成する。

【0085】次に、図8(b)に示すように、Feが注

入されたSi基板1を再びRCA洗浄後、希フゥ酸での水素終端処理を施し、その後、Arガスを用いた通常のマグネトロンスパッタ装置を用いて、第1の実施の形態で示したのと同じような条件、即ち、基板温度を550~650℃、スパッタ圧力を5mmTorr、FeターゲットのRFパワーを200W、Ar流量を25SCCMに設定してSi基板1上に、Feを約3nm/分のデポレートで30nmの厚さに堆積させ、βーFeSiz層17を約100nmの厚さに形成する。この場合も、図2に示したものと同様な髙品質なエピタキシャル層を示すX線回折が得られた。

13

【0086】これは、Si基板に予めFeをイオン注入することにより、注入されたFe原子はSi基板のSi原子と衝突してそのエネルギーを失い、格子間の位置で止まり、これにより、Si基板表面のSi-Si結合が解離し、加熱したSi基板上に堆積されるFeとSiとの反応が促進され、また注入されたFeもSiとの反応に寄与するためである。これによって、高品質なβ-FeSiのエピタキシャル層が形成できる。

【0087】上記の説明では、Feをイオン注入した場 20 合について説明したが、同じ8-FeSi₁の構成元素 であるSiをイオン注入しても同様の効果が得られる。 【0088】 (実施の形態7) 図9は、本発明の第7の 実施形態による薄膜の形成方法を示す基板の工程断面図 である。

[0089]まず、図9(a)に示すように、(100)面のn型のSi基板1を、RCA洗浄後、イオン注入機を用いて、Si基板1の表面にAr¹⁰イオンを加速電圧が45keV、ドーズ量が1×10¹¹cm⁻¹の条件で注入してAr注入層44を形成する。

【0090】次に、図9(b)に示すように、Arが注入されたSi基板1を再びRCA洗浄後、希フッ酸での水素終端処理を施した後、Arガスを用いた通常のマグネトロンスパッタ装置を用いて、第1の実施の形態で示したのと同じような条件、即ち、基板温度を550~650℃、スパッタ圧力を5mmTorr、FeターゲットのRFパワーを200W、Ar流量を25SCCMに設定してSi基板1上に、Feを約3nm/分のデポレートで30nmの厚さに堆積させ、β-FeSi.層17を約100nmの膜厚に形成する。この場合も、図2に示したものと同様な高品質なエピタキシャル層を示すX線回折が得られた。

【0091】 これは、Si 基板に予めAr をイオン注入することにより、注入されたAr 原子はSi 基板のSi 原子と衝突してそのエネルギーを失い、格子間の位置で止まり、これにより、Si 基板表面のSi-Si 結合が解離し、加熱したSi 基板上に堆積されるFe とSi との反応が促進されるからである。これによって、高品質なB-Fe Si 2 のエピタキシャル層を形成することができる。

【0092】とのとき、注入されたAr原子はSi基板内に残るが、中性不純物であるので何の影響も与えない。

【0093】上記の説明では、Arを注入した場合について説明したが、同じ希ガス原子のNe、Kr、Xeを注入しても同様の効果が得られる。

【0095】(実施の形態8)図10は、本発明の第8の実施形態による薄膜の形成方法を示す基板の工程断面図である。

[0096]まず、図10(a)に示すように、(100)面のn型のSi基板1を、RCA洗浄後、イオン注 入機を用いて、Si基板1の表面にコバルト(以下、Coと記す)イオンを加速電圧が100keV、ドーズ量が3×10¹⁴cm⁻²の条件で注入してCo注入層45を形成する。

【0097】次に、図10(b)に示すように、Coが注入されたSi基板1を再びRCA洗浄後、希フッ酸での水素終端処理を施し、Arガスを用いた通常のマグネトロンスパッタ装置を用いて、第1の実施の形態で示したのと同じような条件、即ち、基板温度を550~650℃、スパッタ圧力を5mmTorr、FeターゲットのRFパワーを200W、Ar流量を25SCCMに設定してSi基板1上に、Feを約3nm/分のデポレートで30nmの厚さに堆積させ、Coをドープしたn型のβ-FeSi₂層46を約100nmの厚さに形成する。この場合も、図2に示したものと同様な高品質なエピタキシャル層を示すX線回折が得られた。

[0099]なお、通常 β -FeSi,層はp型であるが、Coをドーピングすることによりn型の β -FeSi,層が得られる。

【0100】また、ドービング量は、イオン注入のドーズ量により、制御性良く変化させることができる。

50 【0101】上記の説明では、Coをイオン注入した場

合について説明したが、n型の不純物として、ニッケル (Ni)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、またp型の不純物としてマンガン (Mn)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)等を用いても同様の効果が得られる。

15

【0102】また、実施の形態6及び実施の形態7と同様に、イオン注入のドーズ量が多いとSi基板中にダメージが残るため、ドーズ量は 5×10^{12} c m⁻² から 1×10^{13} c m⁻² の範囲が好ましく、またイオン注入の深さ方向の範囲は β – Fe Si のエピタキシャル層が形成される領域(Si 基板表面から堆積するFe の膜厚の約3.2倍以内)に限定されるのが好ましい。

【0103】また、第6、第7及び第8の実施形態の説明では、Arガスを用いた通常のマグネトロンスパッタ法を用いてFeを堆積する方法について説明したが、DCスパッタ、2極スパッタ、イオンビームスパッタ等の他のスパッタ方法、電子ビーム蒸着方法、第1の実施の形態で示したXeガス、Krガスを用いるスパッタ方法、及び第3の実施の形態で示したFeを負イオンの状態で堆積する方法でも前述した同様の効果が得られる。【0104】また、(100)面のn型のSi基板について述べたが、(100)面のp型のSi基板を、(11)面のn型またはp型のSi基板についても同様の効果が得られる。

【0105】(実施の形態9)図11は、本発明の第9の実施形態による薄膜の形成方法を示す基板の工程断面図である。

【0106】まず、図11(a)に示すように、(100)面のn型のSi基板1は、RCA洗浄後、希フッ酸での水素終端処理を施し、Arガスを用いた通常のマグネトロンスパッタ装置を用いて、基板温度を常温、スパッタ圧力を5mmTorr、FeターゲットのRFパワーを200W、Ar流量を25SCCMに設定しSi基板1上に、Feを約3nm/分のデポレートで60nmの厚さに堆積させ、Fe層47を形成する。なお、基板温度はFeとSiの反応が生じない250℃以下が適当である。

【0107】次に、図11(b)に示すように、(100)面のp型のSi基板48を、H,O,-H,SO,溶液等に浸透させて親水処理を施した後、n型のSi基板1上のFe層47を間に挟むように重ねて張り合わせて密着させる。

【0108】次に、図11(c)に示すように、電気炉を用いて、700℃の温度で1時間H,ガス雰囲気で熱処理を施す。この熱処理により、Fe原子が雰囲気ガスに反応することなく両方の<math>Si基板に拡散して固相反応が生じ、 $\beta-FeSi$,のエピタキシャル層17が両側のSi 層に埋め込まれる形で形成され、2つの基板がボンディングされる。

【0109】 このあと、図11(d) に示すようにp型 50 する。

のSi基板 48 を研磨して、所望の厚さにする。 これにより、半導体装置を形成することができる $p-Si/\beta-FeSi_1/n-Si$ のダブルヘテロ構造を形成することができる。

【0110】上記の説明では、熱処理で H_1 ガス雰囲気を用いた場合について説明したが、窒素 (N_2) ガスや Ar ガスを用いても同様の効果が得られる。また、Si 基板の親水処理については、n型のSi 基板 1 でも良く、少なくともどちらか一方について行えばよい。

【0111】また、Arガスを用いた通常のマグネトロンスパッタ法を用いてFeを堆積する方法について説明したが、DCスパッタ、2極スパッタ、イオンビームスパッタ等の他のスパッタ方法や電子ビーム蒸着法、第1の実施の形態で示したXeガス、Krガスを用いるスパッタ法を用いても同様の効果が得られる。

【0112】また、第6から第8の実施の形態で示したように、(100)面のn型のSi基板1または(100)面のp型のSi基板48に、Feを堆積する前に予めFe、Si、またはNe、Ar、Kr、Xe等の希ガス、あるいはn型不純物となるCo、Ni、Pd、またはp型不純物となるMn、Cr、Mo等をイオン注入しても前述した同様の効果がある。

[0113]

【発明の効果】本発明は、加熱したSi基板上にFeを推積するのに、KrガスまたはXeガスを使用したスパッタ法を用いることにより、また負イオンの状態にしてFeを推積することにより、またH、Ne、Ar、K \mathbf{r} 、Xe等の希ガスのラジカルイオンをSi基板上に照射しながらFeを堆積することにより、また予めSi基板にFe、Si、またはNe、Ar、Kr、Xe等の希ガスをイオン注入しておいてからFeを堆積することにより、Si基板表面のSi-Si結合の解離が効率的に進み、堆積されるFeとSiとの反応が促進され、高品質の β -FeSizのエピタキシャル層が形成されるというすぐれた効果を有する薄膜の形成方法を提供することができるものである。

【0115】さらには、Feを堆積したSi基板を他のSi基板と重ねて熱処理するととにより、Feは両側のSi基板と固相反応を生じ、β-FeSi₂のエピタキシャル層が両側のSi層に埋め込まれる形で、2つの基板がボンディングされ、Si/β-FeSiュ/Siのダブルヘテロ構造を形成するととができるいう効果も有

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態におけるβ-FeSi ,膜の形成方法を示す装置の概略図と基板の断面図

17

【図2】本発明の形成方法により形成されたβ-FeS i,膜のX線回折図

【図3】本発明の第2の実施形態におけるβ-FeSi ,膜の形成方法を示す基板の断面図

【図4】本発明の第3の実施形態におけるβ-FeSi , 膜の形成方法を示す装置の概略図と基板の断面図

【図5】図4に示したRFプラズマスパッタ型負重イオ 10 17 β-FeSi₂層 ン源の構造断面図

【図6】本発明の第4の実施形態におけるβ-FeSi , 膜の形成方法を示す装置の概略図と基板の断面図

【図7】本発明の第5の実施形態におけるβ-FeSi

,膜の形成方法を示す基板の断面図

【図8】本発明の第6の実施形態におけるβ-FeSi

, 膜の形成方法を示す基板の断面図

【図9】本発明の第7の実施形態におけるβ-FeSi

,膜の形成方法を示す基板の断面図

【図10】本発明の第8の実施形態におけるβ-FeS 20 41 H₂ガス

i,膜の形成方法を示す基板の断面図

【図11】本発明の第9の実施形態におけるβ-FeS

i、膜の形成方法を示す基板の断面図

【符号の説明】

1 S i 基板

2、18、31 真空チャンパー

3、19、32 基板ホルダー

4、20、33 ヒーター

*5、21、34 排気口

6、7 カソード

8、26 Feターゲット

9 Siターゲット

10、11、23、38 RF電源

12、13、24、39 マッチングボックス

14 ガス供給口

15、40 マスフローコントローラー

16 Xeガス

22 RFプラズマスパッタ型負重イオン源

25 Cs蒸気

27 Xeガス

28 引出電極

29 髙周波コイル

30 磁石

35 FeのEガン

36 SiのEガン

37 RFラジカルイオン源

42 Hラジカルイオン

43 Fe注入層

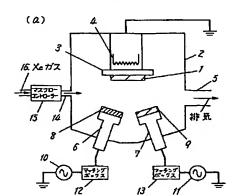
44 Ar注入層

45 Co注入層

46 n型のβ-FeSia層

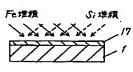
47 Fe層

48 p型のSi基板



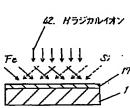
【図1】



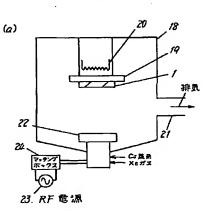


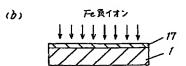
【図3】

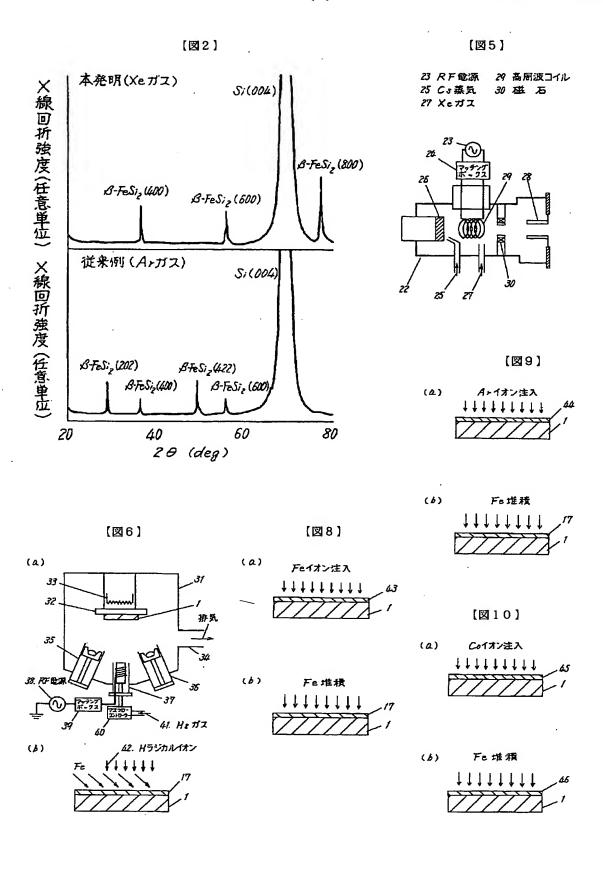




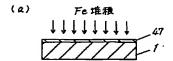
【図4】

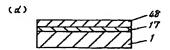






[図11]





This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

| BLACK BORDERS | |
|---|--|
| IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES | |
| FADED TEXT OR DRAWING | |
| ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING | |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES | |
| COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS | |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS | |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT | |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY | |
| OTHER: | |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.